

Ueber die Deckschichtenbildung an Blei in Schwefelsäure und die Vorgänge an der positiven Bleiakkumulatorenplatte

Inauguraldissertation

der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde.

Vorgelegt von
ANDREAS GÄUMANN
von Tägertschi.

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof.
Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 21. Juli 1949.

Der Dekan:
Prof. Dr. F. E. Lehmann.

Stark gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der Stadt- und Hochschulbibliothek erhältlich.

1950

Buchdruckerei Gebrüder Aeschbacher, Worb

Ueber die Deckschichtenbildung an Blei in Schwefelsäure und die Vorgänge an der positiven Bleiakkumulatorenplatte

Inauguraldissertation

der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde.

Vorgelegt von
ANDREAS GÄUMANN
von Tägertschi.

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof.
Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 21. Juli 1949.

Der Dekan:
Prof. Dr. F. E. Lehmann.

Stark gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der Stadt- und Hochschulbibliothek erhältlich.

1950
Buchdruckerei Gebrüder Aeschbacher, Worb



Inhaltsverzeichnis

I. Kapitel: Einleitung

1. Theorien zum Bleiakкумуляtor	4
2. Passivität	5
3. Elektrische Untersuchungen	8
4. Die Arbeit von Grossenbacher	8
5. Problemstellung	9

II. Kapitel: Methodisches

1. Untersuchungsmöglichkeiten	10
2. Ausgangsmaterial	11
3. Oberflächenbehandlung	12
4. Messapparatur	14
5. Anodenpotentiale	16
6. Widerstandsmessung	16
7. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	18
8. Formationszyklus	19

III. Kapitel: Kurvenabschnitt A

1. Passivierungszeit	21
2. Standardzyklus	21
3. Schichtbildung im Standardzyklus	24
4. Oberflächeneinfluss	25
5. Steigfunktion	28
6. Stromdichteeinfluss	29
7. Kristallgrösse und Stromdichte	30
8. Schichtbildung bei 3,0 mAmp/cm ²	34

IV. Kapitel: Kurvenabschnitt B

1. Allgemeines	36
2. Einfluss der Stromdichte	37
3. Bleidioxid	39
4. Experimentelle Schwierigkeiten	41
5. Standardzyklus	44
6. Deutung der Umsetzung	48
7. Höhere Bleioxyde	51

V. Kapitel: Elektrische Messungen

1. Widerstandsmessung	53
2. Besprechung der Ergebnisse	56
3. Polarisation	58

VI. Kapitel: Die Bedeckungstheorie von J. W. Müller

1. Voraussetzungen von J. W. Müller	60
2. Diskussion	62

VII. Kapitel: Kurvenabschnitt C

1. Selbstentladung	65
2. Entladeverfahren ohne Gegenstrom	67
3. Zusammenfassung der Ergebnisse	74
4. Entladung mit Gegenstrom	75
5. Umwandlung der Schicht	79
6. Charakterisierung der Anode	84

VIII. Kapitel: Dickere Schichten und technische Platte

1. Tiefenwirkung	87
2. Schichtdicke bei mehreren Zyklen	88
3. Morphologie der Schichtbildung	89
4. Technische Platte	92
5. Besprechung der Ergebnisse	95

IX. Kapitel: Zusammenfassung

1. Elektrische Messungen bei der Ladung	99
2. Elektrische Messungen bei der Entladung	101
3. Elektronenoptische Untersuchungen	102
4. Morphologische Untersuchungen der Anodenmasse	105

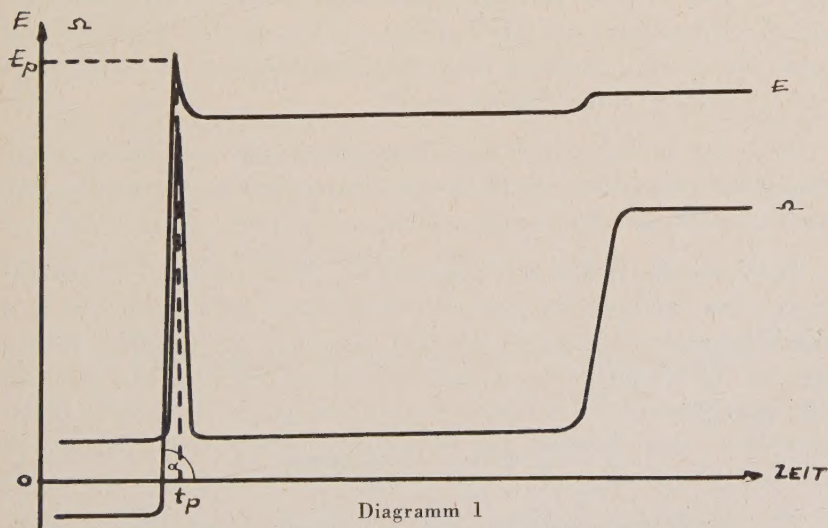
Literaturverzeichnis	106
--------------------------------	-----

Zusammenfassung

Es wurde versucht, durch elektrische Messungen und morphologische Betrachtungen die Vorgänge an der positiven Bleiakkumulatorenplatte näher abzuklären. Entsprechend den verwendeten Hilfsmitteln ergaben sich dabei sowohl morphologische, wie elektrische Gesichtspunkte zum Problem der Deckschichtenbildung an Blei in Schwefelsäure, die zur Passivierung führt, und zu den Reaktionen in der positiven Akkumulatorenplatte.

1. Elektrische Messungen bei der Ladung.

Die Verfolgung der Zellenspannung mit der Zeit bei konstantem Strom führte auf die bekannte Spannungs/Zeitkurve.



Nach einem fast waagrechten Anlaufstück bei ungefähr $-0,1$ Volt schnellte die Spannung auf $+2 - 3$ Volt, zur Passivierungsspitze hinauf, um dann sofort wieder auf $+1,8 - 2$ Volt abzusinken. Es folgt ein waagrechtes, eventuell mit einem leichten Minimum ver-

sehenes Zwischenstück, das nach einem zweiten, leichten Anstieg von 0,1—0,2 Volt zur Endspannung führt. (Diagramm 1)

Die Messungen der Passivierungszeit (t_p), d. h. der Zeit bis zur Kurvenspitze, führen zur Beziehung

$$t_p \cdot i_o^n = B$$

die dem Flächenbedeckungsgesetz von J. W. Müller entspricht. Bei den verwendeten Stromstärken (i_o) von 0,1—3,0 mAmp/cm² ergaben sich für ein n von 0,95 gut übereinstimmende B-werte von 0,37 sec A.

Die Unterteilung der Spannungs/Zeitkurve bis zur Kurvenspitze in Anlaufstück und Steilanstieg ergibt die Beziehung:

$$\frac{\text{tg } \alpha}{i_o} = \text{konstant}$$

α bedeutet den Neigungswinkel des Steilanstieges gegen die Zeitachse (Diagramm 1). Es folgt daraus, dass sich die Verschiedenheit der Vorbehandlung der Anoden nur im Anlaufstück auswirkt, und dass bei grosser Stromstärke verhältnismässig viel Bleisulfat erst im Steilanstieg ausgeschieden wird.

Aus den elektrischen Messungen lässt sich die **Schichtdicke** berechnen. Nach dem Flächenbedeckungsgesetz und nach Faraday beträgt sie in der Kurvenspitze $8-9 \cdot 10^{-5}$ cm.

Die **Spannung in der Kurvenspitze** (E_p Diagramm 1) ist ebenfalls durch die Stromdichte gegeben, hängt aber auch stark von der Vorbehandlung der Anode ab und schwankt bei gleichen Bedingungen um einige Prozente. Aus den Mittelwerten ergibt sich die Beziehung:

$$E_p \cdot i_o^{-x} = \text{konstant.}$$

Der durch spezielle Messungen mit überlagertem Wechselstrom festgestellte **Schichtwiderstand** zeigt in der Passivierungsspitze einen steilen Anstieg, sinkt dann aber sofort wieder fast auf Null ab. (Diagramm 1) Dieser Kurvenverlauf ergibt sich daraus, dass vor der Passivierungsspitze, wo die Anode durch eine scheinbar kom-

pakte, isolierende Sulfatschicht bedeckt ist, der Widerstand durch noch unbedeckte Anodenstellen gegeben ist, während nach der Spitze die Stromleitung durch den Halbleiter Bleidioxyd erfolgt.

Parallel zum zweiten Anstieg der Spannungskurve steigt auch der Widerstand von neuem an. Diese Erscheinung wird sehr wahrscheinlich durch eine Abnahme der Leitfähigkeit des Bleidioxys hervorgebracht.

Die Frage der höhern Bleioxyde konnte nicht eindeutig abgeklärt werden. Immerhin deuten weder elektrische noch morphologische Anzeichen darauf hin, dass Stoffe dieser Art beim normalen Ladevorgang auftreten. Der Wiederanstieg des Schichtwiderstandes bei langer Ladung kann durch eine Sauerstoffeinlagerung ins Gitter des Bleidioxys erklärt werden. Die Halbleitereigenschaften des PbO_2 sind durch ein Sauerstoffdefizit bedingt; die Sauerstoffeinlagerung muss daher zu einer Zunahme des Schichtwiderstandes führen.

Die Messungen der Passivierungszeiten bei mehreren Zyklen ergeben die von Grossenbacher festgestellte Gesetzmässigkeit der Tiefenwirkung.

$$t_{pn} = t_{p1} + (n-1)C$$

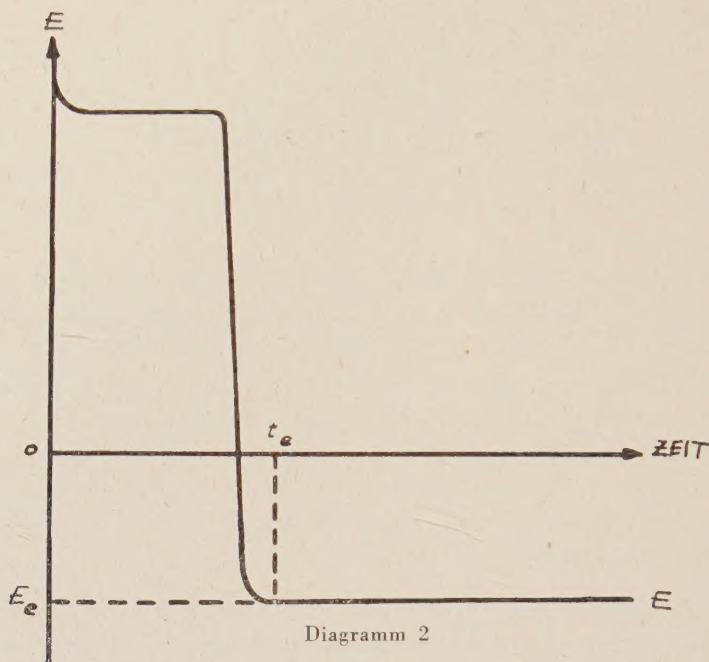
t_{pn} ist dabei die Passivierungszeit im n-ten Zyklus, t_{p1} diejenige des ersten Zyklus. Die Konstante C des Tiefenwirkungsgesetzes ist neben der Stromdichte auch von der jeweiligen Ladedauer abhängig. Der Zuwachs der Schichtdicke lässt sich rechnerisch erfassen und beträgt nach dem fünften Zyklus ungefähr 100 %.

2. Elektrische Messungen bei der Entladung.

Zur Charakterisierung des Umsetzungsgrades der Anode und zur Beurteilung der Energieverhältnisse bei Ladung und Entladung diene das Strommengenverhältnis. Es ist dies der Quotient:

$$\frac{\text{Entladestromstärke} \cdot \text{Zeit}}{\text{Ladestromstärke} \cdot \text{Zeit}}$$

Die Entladezeit (t_e) wurde dabei bis zur Erreichung der Endspannung (E_e) gemessen. (Diagramm 2)



Die den Vorgängen bei der Stromentnahme aus dem Bleiakкумулятор angeleglichen Messungen ohne Gegenstrom ergaben folgende Tatsachen:

- a) Ein grosser Ladestrom führt zu einem schlechteren Strommengenverhältnis.
- b) Ein grosser Entladestrom verbessert, wahrscheinlich durch Unterdrückung der Selbstentladung, das Strommengenverhältnis.
- c) Längere Ladung verlängert die Entladezeit, zeigt aber bis zu ungefähr der fünffachen Passivierungszeit keinen Einfluss auf das Strommengenverhältnis.

Die Entladung mit konstantem Gegenstrom ergab die in Diagramm 2 gezeigte Anodenpotential/Zeitkurve. Die Spannung fällt schnell auf ca. $+1,3$ V ab, wo sie einige Minuten konstant bleibt und dann plötzlich auf ungefähr $-0,3$ V hinunterschnellt. Auch bei sehr langer Entladung bleibt dieser Wert konstant.

Die Charakterisierung der Anode an Hand dieser Entladekurven zeigte dieselben Einflüsse des Ladestroms, Entladestroms und der

Ladedauer auf das Strommengenverhältnis wie die Messungen ohne Gegenstrom.

Die Beobachtung, dass das Strommengenverhältnis bis zur Ladung auf ungefähr die fünffache Passivierungszeit konstant bleibt, dann aber abnimmt, führt zur Festlegung der **theoretischen Ladedauer**. Diese sagt aus, dass eine längere Ladung keinen weiteren Umsatz von Bleisulfat zu Bleidioxid mehr bringt. Der gesamte Strom wird zur Elektrolyse der Schwefelsäure verbraucht.

3. Elektronenoptische Untersuchungen an Deckschichten.

Durch elektronenoptische Aufnahmen wurde festgestellt, dass sich zuerst bei allen Stromdichten einzelne, grosse, flache **Sulfatkristalle** bilden. Die verbleibenden Zwischenräume werden im Steilanstieg der Spannungskurve schnell geschlossen, so dass bei Erreichung der Kurvenspitze die Anode vollständig mit Bleisulfat abgedeckt ist. Eine einheitliche Kristallgrösse konnte nicht festgestellt werden. Die Schicht besteht vielmehr aus einem Netz grosser Sulfatkristalle, in das Nester kleiner Kristalle eingelagert sind. Es zeigte sich, dass diese Nester an denjenigen Stellen der Anode auftreten, wo erst im Steilanstieg ein schnelles Zuwachsen der Schicht stattfindet.

Die **Grösse der Sulfatkristalle** in der Passivierungsspitze ist bedingt durch die Ladestromdichte und die Vorbehandlung der Anode. Kleiner Ladestrom und rauhe Anodenoberfläche führen zu grossen Kristallen. Durch Ausmessen von elektronenoptischen Aufnahmen der Kurvenspitze ergaben sich bei Stromdichten von $0,1 \text{ mAmp/cm}^2$ bis $3,0 \text{ mAmp/cm}^2$ die mittleren Kristallgrössen zu $20 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. Die Oberflächenvorbehandlung der Anoden verändert, vor allem bei kleinen Stromdichten, die Kristallgrösse bis 50 %, wobei grosse Rauheit der Oberfläche zu grossen Kristallen führt.

Weitere anodische Behandlung führt zur schrittweisen Umwandlung des Bleisulfats in **Bleidioxid**, wobei von einzelnen Umsetzungszentren aus mit der Zeit die ganze Schicht umgewandelt wird. Als erste Durchbruchstellen sind die dünnsten Schichtstellen, d. h. die Nester kleiner Sulfatkristalle anzusprechen.

Das Bleidioxyd zeigt keine schön kristalline Form, sondern erscheint als rauhe Höcker zwischen oder auf einzelnen Sulfatkristallen. Höhere Stromdichten führen zu verhältnismässig glatten, flächenhaft ausgebildeten Formen, während kleine Stromstärken einzelne begrenzte, rauhe Höcker bedingen. Mit fortschreitender Ladung wachsen die primären Durchbruchstellen seitlich in die noch vorhandenen Sulfatkristalle hinein.

Bei dickeren Schichten bleibt die Form der umgesetzten Sulfatkristalle verhältnismässig gut erhalten, was auf eine **topochemische Umwandlung** $\text{PbSO}_4 \longrightarrow \text{PbO}_2$ deutet.

Sehr lange Ladung führt zur Abrundung der Bleidioxymbuckel und ist, wie der Vergleich mit anodisch erzeugten Bleidioxyschichten auf Platin zeigt, als eine zusätzliche Abscheidung von Bleidioxyd aus der Lösung zu erklären.

Zur Passivität des Bleis in Schwefelsäure lässt sich feststellen: Die kompakte Sulfatschicht bedingt durch ihren grossen Widerstand den Spannungssprung und damit die Umwandlung des Sulfats in Bleidioxyd. Die Volumenverhältnisse zwischen Bleisulfat und Bleidioxyd bedingen jedoch, dass dadurch die Bleianode zum Teil wieder abgedeckt wird. Da jedoch keine wesentliche Tiefenwirkung nach der Passivierung feststellbar ist, und das Anodenpotential seinen hohen Wert beibehält, kann die Sulfatschicht nicht für die Passivität des Bleis verantwortlich sein. Es muss vielmehr mit einer, die ganze Anode abdeckenden Oxydhaut gerechnet werden, die ein direktes vierwertiges in Lösunggehen des Bleis verhindert, was im Gegensatz zur Bedeckungstheorie von J. W. Müller steht.

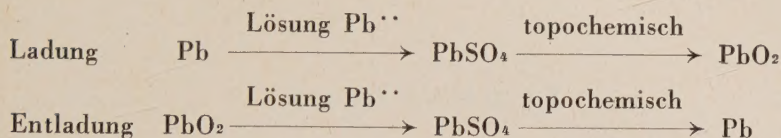
Das Bleidioxyd liefert bei der Entladung Pb^{++} , die dann als Bleisulfat auf den, auch bei sehr langer Ladung noch sichtbaren Sulfatsplittern aufwachsen. Es scheint, dass vor allem die Anzahl der noch vorhandenen Keime und die Entladestromstärke für die Kristallgrösse massgebend sind. Lange Ladung führt, weil nur noch wenige Sulfatkeime vorhanden sind, zu sehr grossen Kristallen.

Die Selbstentladung, bei der eine äusserst kleine Stromstärke herrscht, ergibt ausserordentlich grosse Kristalle.

Die vollständige Reduktion mit Gegenstrom führt zu **Bleioberflächen**, die noch die Formen von Bleisulfat zeigen. Es muss daher

auch hier mit einem **topochemischen Uebergang** $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ gerechnet werden. Dieser Uebergang ist zur Beurteilung der Vorgänge an der negativen Akkumulatorenplatte wichtig.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich morphologisch das folgende **Uebersichtsschema**:



Das **Wachstum und die Umwandlung der Sulfatdeckschicht** lässt sich zusammenfassend durch folgende Stufen charakterisieren:

Ladung: Teilweise Abdeckung der Anode mit grossen Sulfatkristallen — Schliessung der Schichtlücken im Steilanstieg mit kleinen Kristallen — Passivierungsspitze mit kompakter Sulfatschicht — Durchbruch des Bleidioxys an den dünnsten Schichtstellen — Seitliches Auswachsen der Bleidioxidzentren bis zur praktisch vollständigen Umwandlung des Bleisulfats.

Entladung: Reduktion des vierwertigen Bleis zu Pb^{++} — Aufwachsen auf den noch vorhandenen Sulfatkeimen — (Gegenstrom) topochemischer Abbau der grossen Sulfatkristalle zum Bleibaum.

4. Morphologische Untersuchungen der Anodenmasse.

Die von Grossenbacher festgestellten Hauptkriterien der Umwandlung aktiver Akkumulatorenmasse wurden bestätigt. Kleine morphologische Unstimmigkeiten lassen sich auf die Verschiedenheit der verwendeten Platten und der Ladebedingungen zurückführen.

Die Aufnahmen an Quarzfilmen (Calbick) erlaubten die dreidimensionale Untersuchung der anodischen Stoffe. Es ergaben sich dabei als Grundtatsachen:

Bei der **Ladung** werden die Kristalle wie bei den Deckschichten durchfressen oder unregelmässig angefressen.

Bei der **Entladung** wachsen, ebenfalls in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Deckschichten, die noch vorhandenen Sulfatbruchstücke wieder zu grossen, glatten Kristallen aus.

LEBENS LAUF

Am 23. März 1921 wurde ich, Andreas Gäumann von Tägertschi, in Worb geboren. Hier besuchte ich die Primar- und Sekundarschule. Im Frühjahr 1937 trat ich in die Literarabteilung des städtischen Gymnasiums in Bern ein, wo ich im Herbst 1941 die Maturität bestand. Nach einem Jahr Aktivdienst begann ich im Herbst 1942 mit dem Chemiestudium an der philosophischen Fakultät II der Universität Bern. Im Frühjahr 1948 wurde ich von Herrn Professor Feitknecht zum Assistenten für Analytische Chemie ernannt. Die vorliegende Dissertation wurde im Frühjahr 1947 begonnen und im Sommer 1949 abgeschlossen.

sig. Andreas Gäumann.

